Ueber Phenylsulfopropionsäure,

ein Derivat der Zimmtsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in der Naturwissenschaft

unter dem Præsidium

von

Dr. **Adolf Strecker,**
ordentlichem Professor der Chemie in Tübingen

vorgelegt von

Carl Valet
aus Schussenried O.A. Waldsee.

Tübingen, 1869.
Druck von Heinrich Laupp.

Herrn Professor Dr. Strecker, in dessen Laboratorium die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, sage ich für seine freundliche Unterstützung meinen besten Dank.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550006_0056

Ueber Phenylsulfopropionsäure.

Die Zimmtsäure ist in neuerer Zeit wiederholt Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Namentlich war es die chemische Constitution derselben, welche die Chemiker in hohem Grade interessirte. Es zeigte sich dabei, dass sie, wie man sich ausdrückte, Lücken enthält, aber es blieb unbestimmt, ob ein Atom des Kohlenstoffs derselben ungesättigte Affinitäten enthalte, oder ob zwei Atome Kohlenstoff mit zwei Affinitäten unter sich gebunden seien. Wie dem auch sein mag, jedenfalls äussert die Zimmtsäure noch zwei freie Affinitäten. So vereinigt sie sich direkt mit zwei Atomen Wasserstoff, wie zuerst Erlenmayer und Alexejeff[1]) fanden, ferner mit zwei Atomen Brom (Schmitt[2]), Erlenmayer und Glaser).

Voraussichtlich lassen sich noch viele andere Körper zur Ausfüllung dieser sogenannten Lücken verwen-

---

1) Zeitschrift für Chemie u. Pharm. 1862. S. 170.
2) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 127. S. 319.

den und ich bin im Stande, in Folgendem ein derartiges Produkt näher zu beschreiben.

Herr Professor Strecker hat die Beobachtung gemacht, dass die Zimmtsäure beim Erwärmen mit einer Lösung von sauren schwefligsauren Alkalien sich damit zu einer Verbindung vereinigt, in welcher weder Zimmtsäure, noch schweflige Säure direkt nachweisbar sind. Er übertrug mir die Untersuchung der hiebei entstehenden Produkte, wobei ich zu folgenden Resultaten gelangte:

Reine Zimmtsäure (1 Mol.) wurde mit einer Lösung von 1 Mol. neutralem schwefligsaurem Kali und der 10fachen Menge von Wasser ungefähr 12 Stunden lang gekocht. Diess wurde in einer Retorte vorgenommen, deren Hals aufwärts gerichtet und an dem eine Glasröhre befestigt war, theils um die Luft etwas abzuhalten, theils auch um durch Zurückfliessenlassen das rasche Verdampfen der Flüssigkeit zu verhindern. Die Zimmtsäure löste sich rasch und nach ungefähr 12-stündigem Kochen krystallisirte beim Erkalten die Lösung nicht, jedoch auf Zusatz von Essigsäure schied sich nach kurzer Zeit ein reichlicher farbloser, krystallinischer Niederschlag ab, welcher das saure Kalisalz einer neuen, schwefelhaltigen Säure war, die ich mit dem Namen „Phenylsulfopropionsäure“ bezeichnen will. Zur völligen Gewinnung des noch gelöst bleibenden Theils des Kalisalzes dampfte ich die Lösung ein und zog das essigsaure Kali mit Weingeist aus. Der Rückstand wurde hierauf aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Phenylsulfopropionsaures Kali.

Das saure phenylsulfoproprionsaure Kali krystallisirt aus einer warmen Lösung beim Erkalten in sternförmig vereinigten Nadeln, die hart und zerreiblich sind. Sie lösen sich bei + 15° Cels. in 25,9 Theilen Wasser, in kochendem Wasser dagegen weit leichter zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit. In kaltem Weingeist ist das Salz fast unlöslich, aber kochender Weingeist nimmt etwas davon auf. Das Salz lässt sich aus kochender verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure unverändert umkrystallisiren. Beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich unter Entwicklung eines aromatischen Geruches.

Die Analyse des sauren Kalisalzes ergab Folgendes:

Eine abgewogene Menge des Salzes zeigte bei 120—130° Cels. keinen Gewichtsverlust.

0,8155 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen und Befeuchten mit reiner concentrirter Schwefelsäure 0,2575 Grm. schwefelsaures Kali.

0,355 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,5270 Grm. Kohlensäure und 0,1125 Grm. Wasser.

0,662 Grm. Substanz gaben nach dem Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter, Lösen in Wasser, Ansäuren mit Salzsäure und Ausfällen mit Chlorbarium 0,595 Grm. schwefelsauren Baryt.

Aus vorstehenden Resultaten berechnen sich nun folgende Procentgehalte, denen ich zum Vergleich die

nach der Formel C_9 H_9 K S O_5 berechneten theoretischen Mengen beifüge:

	Berechnet:		Gefunden:
C_9	108	40,29 pC.	40,47 pC.
H_9	9	3,35 —	3,36 —
K	39	14,55 —	14,10 —
S	32	11,93 —	12,21 —
O_5	80	29,88 —	—
	268	100,00	

Das neutrale Kalisalz stellte ich durch Sättigen des sauren Kalisalzes mit kohlensaurem Kali, bis zur schwach alkalischen Reaktion, dar. Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand mit kochendem Weingeist ausgezogen. Beim Verdunsten der weingeistigen Lösung schied es sich in undeutlichen, warzigen Krystallen ab. Es wurde nochmals aus Wasser, worin es übrigens sehr leicht löslich ist, umkrystallisirt, wobei farblose, durchsichtige Krystalle erhalten wurden.

Da das Salz beim Trocknen an der Luft verwitterte, so bestimmte ich den Krystallwassergehalt nicht, sondern ermittelte nur den Kaliumgehalt des bei 120° C. getrockneten Salzes, wobei ich folgendes Resultat erhielt:

0,618 Grmm. der bei 120° C. getrockneten Substanz gaben nach dem Glühen und Befeuchten mit reiner concentrirter Schwefelsäure 0,348 Grmm. schwefelsaures Kali.

Hieraus berechnet sich folgender Procentgehalt des Salzes an Kalium, verglichen mit der nach der Formel C_9 H_8 K_2 S O_5 berechneten theoretischen Menge:

	Berechnet:		Gefunden:
C_9	108	35,29 pC.	—
H_8	8	2,16 —	—
K_2	78	25,49 —	25,24 pC.
S	32	10,45 —	—
O_5	80	26,14 —	—
	306	100,00	

Dies neutrale Kalisalz entsteht direkt beim Kochen von Zimmtsäure mit neutralem schwefligsaurem Kali, wie folgende Gleichung zeigt:

$$C_9\ H_8\ O_2 + K_2\ S\ O_3 = C_9\ H_8\ K_2\ S\ O_5$$

Das Natronsalz

habe ich durch längeres Kochen von neutralem schwefligsaurem Natron mit Zimmtsäure (zu gleichen Molekülen) dargestellt. Es hinterbleibt beim Eindampfen in leicht löslichen warzenförmigen Krystallen. Durch Behandlung des Rückstandes mit kochendem Weingeist lässt es sich von etwa beigemengtem schwefelsauren Natron trennen, doch löst es sich nicht reichlich darin auf. Es scheidet auf Zusatz von Essigsäure kein saures Salz ab.

Das Kalksalz

stellte ich durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kalk dar. Beim Verdunsten der Lösung hinterblieben

in Wasser leicht lösliche blättrige Krystalle, die ich nicht weiter analysirt habe.

Ich erhielt es auch durch Kochen des sauren Kalisalzes mit kohlensaurem Kalk, indem ich aus der eingedampften Masse das neutrale Kalisalz durch kochenden Weingeist auszog und den Rückstand aus Wasser umkrystallisirte. 0,589 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben nach den Ausfällen mit Oxalsäure 0,119 Grm. Kalk, entsprechend 14,43 pC. Calcium. Die Formel $C_9 H_8 Ca_2 S O_5$ verlangt 14,92 pC. Calcium.

Das Barytsalz

erhielt ich durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Baryt beim Eindampfen in Krystallrinden, die in Wasser nur langsam, aber doch in grosser Menge sich lösen.

Das lufttrockene Salz verlor bei 100° nur wenig an Gewicht (0,5 pC.) und enthielt 35,3 pC. Barium, 0,704 Grm. gaben 0,4240 Grm. schwefelsauren Baryt.

Der Formel $C_9 H_8 Ba_2 S O_5 + H_2 O$ entspricht ein Gehalt von 35,7 pC. Barium.

Durch Kochen des Kalksalzes mit kohlensaurem Ammoniak verwandelte ich es in das Ammoniaksalz, welches beim Eindampfen in langen glänzenden Nadeln anschoss. Diese besassen eine saure Reaktion, das neutrale Salz hatte sich daher unter Verlust von Ammoniak in das saure Salz verwandelt.

Die Darstellung eines Bleisalzes wurde in folgender Weise versucht:

Eine kochende Lösung des sauren Kalisalzes wurde mit Bleioxydhydrat versetzt, wobei ein in der Wärme wie Bleipflaster klebriger, in der Kälte spröder und zerreiblicher Niederschlag entstand. Derselbe enthielt überschüssiges Bleioxyd beigemengt, war frei von Kali und diente zur Darstellung der freien Säure. Das Filtrat schied beim Erkalten noch eine geringe Menge eines flockigen Bleisalzes ab und enthielt nur noch wenig Blei in Lösung, sondern war hauptsächlich neutrales Kalisalz. Auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd gab es keinen Niederschlag, aber durch Zufügen von Weingeist wurde ein reichlicher flockiger Niederschlag erhalten, der mit Weingeist gewaschen wurde. Er enthielt jedoch Kali und zeigte bei der Analyse einen Bleigehalt von 37,45 pC. während das neutrale Bleisalz nach der Formel $C_9 H_8 Pb_2 S O_5$ 47 pC. Blei enthält.

Das Zink-Kalisalz.

Das saure phenylsulfopropionsaure Kali entwickelt in wässriger Lösung beim Kochen mit Zink Wasserstoffgas und verliert zulezt seine saure Reaktion. Beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt eine warzenförmig krystallisirte Masse. In Wasser gelöst und mit Essigsäure versetzt, scheidet sich wieder das saure phenylsulfopropionsaure Kali ab.

Leichter noch erhält man dasselbe Salz durch Kochen des sauren Kalisalzes mit Zinkoxyd. Kocht

man dasselbe bis zur Sättigung mit Zinkoxyd, und dampft die Lösung ein, so erhält man ebenfalls warzenförmige Krystalle, die ich wiederholt mit Weingeist auskochte, um etwa vorhandenes Kalisalz zu entfernen. Den in Weingeist ungelöst gebliebenen Rückstand unterwarf ich nach dem Trocknen der Analyse und erhielt folgende Resultate:

0,517 Grm. Substanz wurden in Wasser gelöst, mit Schwefelammonium gefällt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst, das Zink durch kohlensaures Natron ausgefällt und geglüht, gaben 0,071 Grm. Zinkoxyd. Das Filtrat vom Schwefelammonium-Niederschlag wurde eingedampft. Der Rückstand gab beim Glühen mit reiner concentrirter Schwefelsäure 0,1535 Grm. schwefelsaures Kali.

Hieraus ergiebt sich folgender Procentgehalt des Salzes an Zink und Kalium, verglichen mit den durch Berechnung nach der Formel $C_9 H_8 Zn K S O_5$ erhaltenen theoretischen Mengen:

	Berechnet:		Gefunden:
C_9	108	36,06 pC.	—
H_8	8	2,67 —	—
Zn	32,5	10,85 —	10,83 pC.
K	39	13,04 —	13,30 —
S	32	10,68 —	—
O_5	80	26,71 —	—
	299,5	100,00 pC.	

Das Silbersalz

wurde erhalten, indem das saure Kalisalz mit Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt wurde, worauf es sich als weisser krystallinischer Niederschlag abschied. Es ist im trocknen Zustand ein weissliches Pulver, das im Licht etwas dunkler wird. In kochendem Wasser löst es sich unter geringer Schwärzung auf und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. In Ammoniak ist es leicht löslich.

Die Analyse des Silbersalzes ergab Folgendes:

0,939 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben beim Auflösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure 0,605 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,455 Grm. Silber. Es ist somit neutrales Silbersalz, von der Formel $C_9\ H_8\ Ag_2\ S\ O_5$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet:		Gefunden:
C_9	108	24,32 pC.	—
H_8	8	1,80 —	—
Ag_2	216	48,67 —	48,46 pC.
S	32	7,20 —	—
O_5	80	18,01 —	—
	444	100,00 pC.	

0,9845 Grm. lufttrockener Substanz zeigten beim Erhitzen auf 100°—120° Cels. einen Gewichtsverlust von 0,0455 Grm. entsprechend 4,4 pC.

Das Silbersalz enthält daher 1 Mol. Krystallwasser, denn der Formel $C_9\ H_8\ Ag_2\ SO_5 + H_2O$ entspricht ein Wassergehalt von 3,9 pC. (Gefunden wurde 4,4 pC.).

Das Kupfersalz.

Die Lösung des neutralen Kalisalzes giebt, mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, keinen Niederschlag. Beim Verdunsten scheiden sich blaugrüne, undeutlich krystallinische Massen ab, die ich von dem beigemengten schwefelsauren Kali nicht ganz zu trennen vermochte.

Phenylsulfopropionsäure.

Durch Zerlegen des durch Kochen des sauren Kalisalzes mit Bleioxydhydrat erhaltenen Bleiniederschlags mit Schwefelwasserstoff stellte ich die freie Säure dar. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung hinterlieb sie in farblosen Krystallen, die in Wasser sowohl, als in Weingeist leicht löslich waren. Ich habe sie nicht analysirt, aber zur Darstellung verschiedener Salze verwendet.

Die Säure lässt sich mit concentrirter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure ohne Veränderung kochen; erhitzt man sie jedoch mit concentrirter Schwefelsäure über freiem Feuer, so tritt mit beginnender Schwärzung zugleich ein Geruch nach schwefliger Säure auf und man erhält zuletzt eine schwarze, verkohlte Masse. In concentrirter Salpetersäure löst sich die Säure, oder das saure Kalisalz unter schnell vorübergehender Röthung auf; es findet hierbei eine Nitrirung statt. Stättigt man

die Säure mit Baryt, so erhält man neben salpetersaurem Baryt ein schwerlösliches Barytsalz, das sich beim Erhitzen wie das Barytsalz einer Nitrosäure verhält. Ich habe indess dieses Nitroprodukt nicht näher untersucht.

Erwärmt man das saure Kalisalz mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat in Wasser, so löst es sich leicht auf, aber nach kurzem Kochen trübt sich die Lösung unter Abscheidung eines weissen, krystallinischen Pulvers, welches, wie die nähere Untersuchung zeigte, aus zimmtsaurem Kali bestand.

Auf Zusatz von Wasser löste sich Alles wieder auf und durch Uebersättigen mit Salzsäure wurde sogleich Zimmtsäure abgeschieden, während reichliche Mengen von schwefliger Säure frei wurden.

Ich habe die Säure aus kochendem Wasser umkrystallisirt und sie erwies sich als vollkommen reine Zimmtsäure.

Ihren Schmelzpunkt bestimmte ich zu 132,5° Cels. Nahezu denselben Schmelzpunkt giebt Kraut (Annal. d. Chem. und Pharm. 147. 112) für die Zimmtsäure an, während ältere Angaben zwischen 129° und 137° C. schwanken.

Es ist bekannt, dass die Sulfosäuren im Allgemeinen durch Erhitzen mit Alkalien schwefligsaure Salze geben. Für die Sulfosäuren des Benzols und der Oxybenzole haben Wurtz und Kekulé gefunden, dass die Stelle von SO_3H in der Sulfosäure durch OH eingenommen wird, oder dass einfach SO_2 austritt.

Wäre die Zersetzung der Phenylsulfopropionsäure

in dieser Weise erfolgt, so hätte man die Entstehung von Phenylmilchsäure (Glaser[1]) erwarten müssen.

Es ist nicht gerade unmöglich, dass diese Säure bei der Zersetzung der Phenylsulfopropionsäure zunächst als Zwischenprodukt entsteht und erst weiter sich in Zimmtsäure und Wasser zerlegt. Dagegen spricht freilich, dass, wenn man vor der völligen Spaltung der Phenylsulfopropionsäure die Operation unterbricht, man doch schon nur Zimmtsäure und niemals Oxyzimmtsäure findet.

Während die Zimmtsäure beim Erwärmen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure sehr leicht unter Entwicklung von Kohlensäure in Bittermandelöl übergeführt wird, wiedersteht die Phenylsulfopropionsäure der oxydirenden Wirkung der Chromsäure weit mehr.

Erst bei Anwendung einer grösseren Menge ziemlich concentrirter Schwefelsäure findet eine Oxydation statt, die sich durch Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von grünen Chromoxydsalzen zu erkennen giebt. Es scheidet sich hierbei eine grüngefärbte, harzartige Masse ab, die in Wasser nicht, aber in Weingeist löslich ist, und von mir nicht näher untersucht wurde.

Die Constitution der Phenylsulfopropionsäure lässt sich unter Zugrundlegung der bekannten Constitutions-

---

1) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 147. S. 86.

formel der Zimmtsäure in folgender Weise entwickeln:

Das Kalisalz entsteht durch Addition von zimmtsaurem Kali und schwefligsaurem Kali. Geben wir der Constitutionsformel der Zimmtsäure den Ausdruck

$$C_2 H_2 \begin{cases} C_6 H_5 \\ CO \cdot OH \end{cases}$$ so wird die

der Phenylsulfopropionsäure

$$C_2 H_3 \begin{cases} C_6 H_5 \\ SO_2 \cdot OH \\ CO \cdot OH \end{cases}$$

während die Formel der Sulfopropionsäure

$$C_2 H_4 \begin{cases} SO_2 \cdot OH \\ CO \cdot OH \end{cases}$$

und die der Phenylpropionsäure

$$C_2 H_4 \begin{cases} C_6 H_5 \\ CO \cdot OH \end{cases}$$

geschrieben werden kann. Aus letzterer Säure würde sich durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure eine oder mehrere Sulfosäuren darstellen lassen, die der oben beschriebenen Sulfosäure isomer sind, sich aber dadurch von ihr unterscheiden, dass in ihnen der Wasserstoff des Phenyls durch $SO_3 H$ ersetzt ist, wie es folgende Schreibweise ausdrückt:

$$C_2 H_4 \begin{cases} C_6 H_4 SO_2 OH \\ CO\ OH. \end{cases}$$

Versuchen wir diese Formel der Phenylsulfopropionsäure noch weiter aufzulösen, so kann diess auf zwei Arten geschehen:

I. $CH\begin{cases}C_6H_5\\SO_2\cdot OH\end{cases}$ $CH_2\cdot CO\cdot OH$

II. $CH_2\cdot C_6H_5$ $CH\begin{cases}SO_2\cdot OH\\CO\cdot OH\end{cases}$

Wäre die Constitutionsformel die unter II. angedeutete, so würde bei der Oxydation der Säure voraussichtlich Bittermandelöl entstehen; da jedoch die Versuche gezeigt haben, dass diess nicht der Fall ist, so ist die Constitutionsformel I. wohl wahrscheinlicher.

Die Entstehung von Sulfosäuren durch Einwirkung von schwefligsauren Alkalien auf organische Körper ist schon wiederholt beobachtet worden. So fand Strecker[1]) eine sehr vielfach anwendbare Methode, nämlich die Behandlung der Chlor-, Brom- oder Jod-Derivate organischer Körper mit neutralen schwefligsauren Alkalien z. B.:

$$CH_3J + K_2SO_3 = CH_3SO_3K + KJ$$

Methyljodid

oder: $C_2H_5ClO + K_2SO_3 = C_2H_5OSO_3K + ClK$

salzs. Aethylenoxyd — isäthions. Kali.

Erlenmeyer und Darmstädter zeigten ferner, dass auch Aethylenoxyd und saures schwefligsaures Natron sich zu isäthionsaurem Natron verbinden und Letzterer[2]) beschrieb ferner eine aus Epichlorhydrin und saurem schwefligsaurem Natron entstehende Verbindung, welche er als Chlormethylo-

1) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 148. S. 90.
2) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 148. S. 125.

isäthionsaures Natron bezeichnete. Die Bildung dieser Verbindung erklärt sich nach der Gleichung

$$C_3\ H_5\ ClO + H\ N_a\ S\ O_3 = C_3\ H_6\ ClN_a\ S\ O_4$$

Epichlorhydrin — chlormethyloisäthions. Natron.

Darmstädter und Erlenmeyer nehmen übrigens in dem Aethylenoxyd und dem Epichlorhydrin keine sogen. Lücken an, und geben daher von der Entstehung der Sulfosäuren eine andere Erklärung, als die oben von mir gegebene.